

BEST AVAILABLE COPY

88215 PCT

Mod. C.E. - 1-4 7
6224

REC'D 26 AUG 2004	
WIPO	PCT



PCT/EP2004 / 007565

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

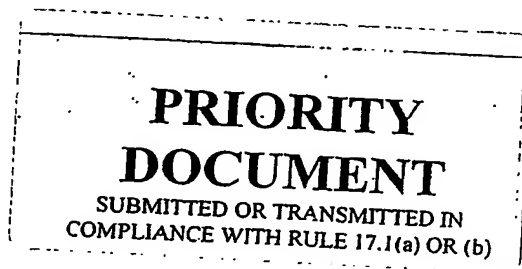
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. MI2003 A 001469 del 18.07.2003



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

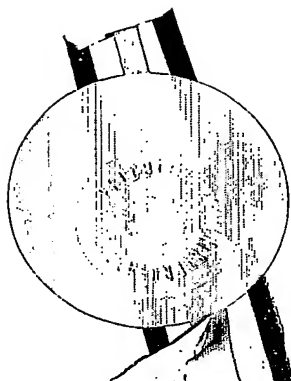


Roma, li. 26 LUG. 2004

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

Giampietro Carlotta





AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENT S.p.A. SP
 Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1 codice 00905811006
 2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A. SP
 Residenza SAN DONATO MILANESE - Via F. Maritano, 26 codice 07562850151

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRI cod. fiscale 07562850151
 denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE
 via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MIL. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) E23J gruppo/sottogruppo _____

"PROCEDIMENTO PER LO SMALTIMENTO DI ZOLFO SOTTO FORMA DI COMPOSTI LIQUIDI A TEMPERATURA AMBIENTE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) de ANGELIS Alberto 3) BELLUSI Giuseppe
 2) POLLESEL Paolo 4) LOCKHART Thomas Paul

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato S/R

1) NESSUNA _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 14 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 0 PROV n. tav. 00 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 2 RIS ~~documento di riferimento procura generale~~
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro

188,51 (CENTOTTANTOTTO/51.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 16/07/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIO

CONTINUA SI/NO NO

Ing. Giambattista CAVALIERE

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

Giambattista Cavaliere

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A 001469

Reg. A.

codice 1,5 ¹⁵

L'anno DUEMILATRE

Il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto, del mese di LUGLIO, fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

M. M. L. S.
 DEPOSITANTE



UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2003 A001469

REG. A

DATA DI DEPOSITO

18/07/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LO SMALTIMENTO DI ZOLFO SOTTO FORMA DI COMPOSTI LIQUIDI A TEMPERATURA AMBIENTE"

L. RIASSUNTO

Procedimento per lo smaltimento di zolfo allo stato liquido che comprende:

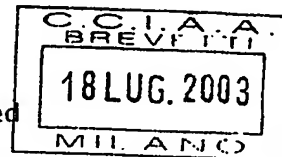
- trasformare lo zolfo elementare in solfani di formula generale H_2S_{n+1} , dove n è un numero compreso fra 1 e 7;
- eventualmente miscelare ai solfani liquidi, zolfo elementare in polvere fino ad una concentrazione tale da garantire la pompabilità della miscela;
- iniettare i solfani liquidi a temperatura ambiente in formazioni geologiche aventi temperatura inferiore a $150^{\circ}C$.

M. DISEGNO



Titolo: Procedimento per lo smaltimento di zolfo sotto forma di composti liquidi a temperatura ambiente

A nome: ENI S.p.A. con sede a Roma, Piazzale Enrico Mattei 1 ed
ENITECNOLOGIE S.p.A. con sede in San Donato Milanese, via
Maritano 26



M 2003A001469

La presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per lo smaltimento di zolfo sotto forma di derivati che sono allo stato liquido a temperatura ambiente.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per lo smaltimento di zolfo proveniente dai trattamenti di purificazione di idrocarburi di natura fossile, ad esempio petrolio greggio o gas naturale.

Come ben noto, lo zolfo può essere presente in misura rilevante sia nel greggio estratto che nel gas naturale. In tale gas lo zolfo può comparire, sotto forma di H_2S , in un quantitativo molare percentuale che può raggiungere il 10%, ed in certi casi particolari anche superare il 20%, riferito al gas.

L'idrogeno solforato, quando è presente nel gas in concentrazioni così elevate, viene separato utilizzando vari sistemi, il più utilizzato dei quali è l'assorbimento in soluzioni di etanolammine. Una volta ottenuto allo stato concentrato, l'idrogeno solforato viene trasformato in zolfo attraverso il processo Claus. A questo punto si rende

necessario trovare una collocazione per lo zolfo che presenta, da qualche anno e, in prospettiva, ancora per decenni, un mercato caratterizzato da una offerta eccedente rispetto alla domanda. Abitualmente lo zolfo viene stoccato in forma elementare sotto forma di blocchi ingenti, che necessitano un continuo monitoraggio e trattamento delle acque di scorrimento (run off) per evitare l'acidificazione del terreno e della falda acquifera circostante. A questo si è aggiunta una legislazione sempre più severa da parte degli stati in cui si trovano i giacimenti petroliferi o di gas naturale, che in qualche caso impongono onerose penalità per lo stoccaggio dello zolfo recuperato.

Handwritten signature or initials.

Le Richiedenti hanno ora trovato un procedimento innovativo per la eliminazione di tali rilevanti quantità di zolfo che prevede la sua iniezione pompandolo in adeguate strutture geologiche sotto forma di composti, più precisamente come solfani, che sono allo stato liquido a temperatura ambiente. I solfani sono composti caratterizzati da un altissimo contenuto ponderale di zolfo, che varia dal 97% (H_2S_2) al 99,2% (H_2S_8).

In un'altra realizzazione è possibile utilizzare i solfani sintetizzati come solvente per disciogliere ulteriore zolfo elementare, in modo da ridurre la quantità di zolfo da convertire a solfani per la sua eliminazione.

Le strutture, in cui far avvenire l'accumulo dello zolfo

sotto forma di solfani, possono essere costituite dal giacimento stesso da cui è stato estratto il greggio o gas associato od in altre strutture geologiche profonde adeguate, come ad esempio miniere abbandonate o acquiferi salini. Utilizzando i solfani si possono inoltre utilizzare come strutture per lo stoccaggio dello zolfo anche formazioni geologiche la cui temperatura sia di gran lunga inferiore a quella di fusione dello zolfo (119°C). Infatti, essendo già liquidi a temperatura ambiente, possono essere stoccati anche in strutture in cui se si pompasse zolfo fuso allo stato puro, questo solidificherebbe immediatamente causando l'ostruzione di pompe e condutture.

Grazie alla soluzione oggetto della presente invenzione, si ottiene in tal modo uno stoccaggio permanente dello zolfo privo di rischi che lo stesso possa uscire alla superficie e contaminare falde di acqua utilizzabili o interferire negativamente con il processo di estrazione del greggio/gas. Infatti in natura esistono grandi accumuli di zolfo in strutture geologiche profonde che sono indefinitamente stabili e non hanno nessun impatto sull'ambiente circostante.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per lo smaltimento di zolfo come derivati, più precisamente come solfani, che sono allo stato liquido a temperatura ambiente, e che comprende:

a) trasformare lo zolfo elementare in solfani di formula

- generale H_2S_{n+1} , dove n è un numero compreso fra 1 e 7;
- b) eventualmente miscelare ai solfani liquidi, zolfo elementare in polvere od allo stato fuso fino ad una concentrazione tale da garantire la pompabilità della miscela;
 - c) iniettare i solfani liquidi a temperatura ambiente in formazioni geologiche, che possono avere temperatura anche inferiore a quella di liquefazione dello zolfo ($119^\circ C$), fino ad una temperatura prossima a quella ambiente.

431

Preferibilmente la temperatura della formazione geologica è inferiore a $150^\circ C$ (temperatura di ebollizione del solfano più leggero cioè H_2S_2).

I solfani sono prodotti noti in letteratura scientifica e possono essere preparati secondo almeno due tecniche. La prima prevede la reazione diretta tra zolfo allo stato fuso ed idrogeno solforato dove, a seconda dei rapporti molari tra i reagenti, si ottiene una miscela di solfani di differente composizione. Dettagli sulla sintesi dei solfani secondo questa tecnica si possono trovare in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A25, (1994), VCH.



Una seconda tecnica di preparazione, descritta in Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie Sulfur Vol. 4a/b (1983), Springer-Verlag Heidelberg, prevede almeno due passaggi secondo i seguenti schemi di reazione:





dove n rappresenta un numero compreso fra 1 e 7 e x dipende dalla stechiometria della reazione.

Dato che l'acido cloridrico prodotto può essere difficilmente smaltibile, l'HCl prodotto può essere, ad esempio, ossidato con aria in presenza di catalizzatore a base di cloruro rameico e produrre Cl_2 , secondo quanto avviene ad esempio nel processo Deacon, che può essere riciclato nel sistema di preparazione dei solfani.

I solfani possono essere addizionati anche con zolfo elementare allo stato fuso, oppure in polvere finemente macinata per favorirne la solubilità/disperdibilità. Ad esempio, si può aggiungere zolfo in polvere con granulometria compresa tra 1 e 100 μm fino ad una concentrazione corrispondente ai limiti di solubilità, onde evitare di incrementare eccessivamente la viscosità della miscela.

La presente invenzione implica il pompare i solfani in forma liquida attraverso tubazioni di superficie, tubazioni di pozzo e strutture geologiche riceventi. Lo zolfo elementare impiegato nella sintesi dei solfani può provenire direttamente dal processo Claus o da un sito di stoccaggio di superficie.

La pressione necessaria per pompare il liquido ottenuto dalla trasformazione dello zolfo elementare in solfano può essere calcolata con la generica formula:

$$\Delta P = 2f \cdot \rho \cdot u_m^2 L / D_{eq}$$

dove L è la lunghezza della tubatura utilizzata per l'iniezione nella struttura geologica, D_{eq} il suo diametro equivalente, u_m la velocità media del fluido pompato, ρ la densità del fluido pompato ed f il fattore di frizione che è una funzione della rugosità della tubazione e del numero di Reynolds:

$$Re = D_{eq} \cdot u_m \cdot \rho / \mu$$

dove μ è la viscosità cinematica del fluido. Il dispositivo di pompaggio può essere rappresentato da un pompa convenzionale.


In particolare, la viscosità e la densità dei solfani liquidi a temperatura ambiente, in funzione del numero di atomi di zolfo, sono riportati nell'allegata tabella 1.

Tabella 1

Densità e viscosità dei solfani (20°C) in funzione degli atomi di zolfo nella molecola H_2S_n

N atomi di zolfo nella molecola	ρ (g/cm ³)	μ (cPoise)
2	1,23	0,616
3	1,49	1,32
4	1,58	2,63
4,7	1,626	4,19
5	1,633	4,65
6	1,685	11,1
6,2	1,695	14,2
6,4	1,701	14,9
7,6	1,731	24,5

Le strutture geologiche che sono preposte a ricevere lo zolfo trasformato in solfano sono preferibilmente quelle costituite dal giacimento da cui si preleva il greggio o il gas naturale che contengono lo zolfo presente come composto organico o come idrogeno solforato. In alternativa, si possono utilizzare strutture geologiche in posizione remota rispetto al giacimento e che presentano caratteristiche strutturali adatte a ricevere e conservare i solfani. Un aspetto particolarmente rilevante della presente invenzione è che possono essere utilizzate per lo stoccaggio dello zolfo, sotto forma di solfani, anche quelle strutture geologiche la cui temperatura è nettamente inferiore alla temperatura di fusione dello zolfo (119°C), fino ad arrivare a quei giacimenti la cui temperatura sia prossima a quella ambiente (25°C). In tal modo si possono quindi impiegare strutture geologiche inadatte per l'accumulo di zolfo allo stato fuso in cui lo stesso, a causa della temperatura locale inferiore alla sua temperatura di fusione, solidificherebbe otturando pompe e condutture.



In generale, per l'applicazione della presente invenzione possono essere utilizzate sia strutture geologiche a matrice che strutture fratturate, in modo naturale o indotto. In tutti i casi, la pressione e la portata massima di iniezione del fluido, costituito da solfani allo stato liquido, sono determinabili attraverso calcoli e misure ben noti agli esperti nella realizzazione di trattamenti di stimolazione di pozzi

produttori o nella realizzazione e gestione di pozzi di reiniezione di acqua.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

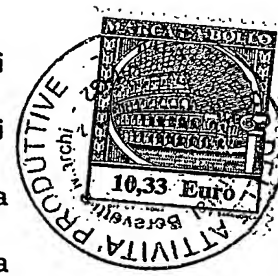
ESEMPIO 1- Sintesi diretta di solfani da H_2S e zolfo

In un autoclave di Hastelloy C della capacità di 500 ml, dotata di agitatore meccanico, si sono posti 10 g (0,312 moli) di zolfo in polvere e sono caricati 34 g (1 mole) di H_2S gassoso. L'autoclave chiusa è stata scaldata a $200^\circ C$ per 24 h, mantenendo in agitazione il contenuto interno.

L'autoclave è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente e sgasata. L'autoclave è stata quindi bonificata facendo fluire in essa azoto per 30 minuti, al fine di allontanare l'idrogeno solforato non reagito.

Si fonde a $120^\circ C$ il solido contenuto nell'autoclave e si distilla a pressione ridotta (15 mmHg) raccogliendo 0,15 g di un liquido oleoso di colore giallo oliva costituito da una miscela di solfani, che dall'analisi elementare risulta possedere una formula bruta $H_2S_{3,4}$. Tale miscela di solfani risulta essere caratterizzata a temperatura ambiente da una densità di $1,53 \text{ g/cm}^3$ e da una viscosità di 1,84 CPOise. Dato che la viscosità di un greggio comune (Brent) è intorno ai 30 CPOise, il pompare la precedente miscela di solfani è risultato essere un'operazione semplice ed agevole per una convenzionale

431



attrezzatura di estrazione del greggio.

Lo zolfo allo stato fuso ha una viscosità di circa 12 Cpoise, che è quasi 7 volte più elevata della miscela di solfani. Risulta, quindi, più conveniente dal punto di vista energetico pompare lo zolfo sotto forma di solfano piuttosto che allo stato fuso.

ESEMPIO 2- Sintesi in due passaggi di solfani da H_2S e zolfo tramite cloro

Primo passaggio: sintesi di cloruro di zolfo

In un pallone da 500 ml, dotato di ancora meccanica di agitazione e di ricadere a bolle refrigerato, si sono posti 20 g di zolfo in polvere. Si è fatto quindi fluire cloro gassoso attraverso lo zolfo, perfettamente anidrificato, fino a che tutta la massa dello zolfo è fusa dando luogo ad un liquido di colore rosso scuro. Si sono aggiunti quindi 0,5 g di $FeCl_3$ e si è continuato a fluire cloro anidrificato per altri trenta minuti. Si è quindi distillato il liquido rosso scuro raccogliendo la frazione che distilla tra 55 e 62°C. Si sono ottenuti 14,2 g di SCl_2 puro.

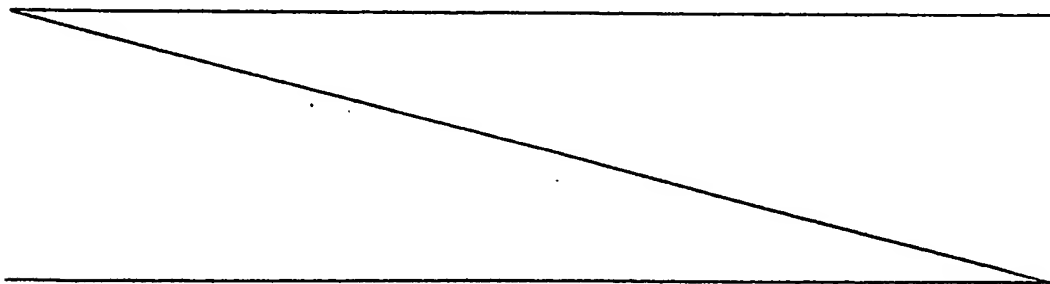
Secondo passaggio: sintesi di solfani

In un autoclave del volume di un litro, precedentemente anidrificata e raffreddata a -10°C, si sono caricati 32,37 g di H_2S (0,952 moli) a cui si sono aggiunti lentamente 14 g di SCl_2 (0,136 moli) e si è mantenuto in agitazione per 30 minuti. Si è quindi sgasata l'autoclave e bonificata con azoto. Il gas in

uscita è costituito da una miscela di H_2S non reagito e HCl formatosi nel corso della reazione. Nell'autoclave si è formato un liquido di colore giallo carico del peso di 13,6 g.

Dalla analisi elementare tale liquido è costituito da idrogeno e zolfo con una formula bruta di $H_2S_{4,5}$. In tale composto il cloro compare solo in tracce a riprova del fatto che la reazione è stata completa. La miscela di solfani precedentemente ottenuta risulta essere caratterizzata a temperatura ambiente da una densità di $1,60 \text{ g/cm}^3$ e da una viscosità di 3,64 CPoise. Dato che la viscosità di un greggio comune (Brent) è intorno ai 30 CPoise, il pompare la precedente miscela di solfani è risultata essere un'operazione semplice ed agevole per una convenzionale attrezzatura di estrazione del greggio.

In queste condizioni lo zolfo è un solido quindi non è possibile pomparlo, ma anche allo stato fuso la sua viscosità, pari a circa 12 CPoise, è più elevata della precedente miscela di solfani e, quindi, è risultato più conveniente dal punto di vista energetico pompare lo zolfo sotto forma di solfano piuttosto che allo stato fuso.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per lo smaltimento di zolfo, come derivati che sono allo stato liquido a temperatura ambiente, che comprende:

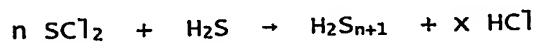
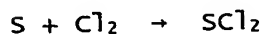
- a) trasformare lo zolfo elementare in solfani di formula generale H_2S_{n+1} , dove n è un numero compreso fra 1 e 7;
- b) eventualmente miscelare ai solfani liquidi, zolfo elementare in polvere o fuso fino ad una concentrazione tale da garantire la pompabilità della miscela;
- c) iniettare i solfani liquidi a temperatura ambiente in formazioni geologiche.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i solfani sono prodotti per reazione diretta tra zolfo allo stato fuso ed idrogeno solforato.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui lo zolfo elementare impiegato nella sintesi dei solfani proviene direttamente dal processo Claus.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui lo zolfo proviene da un sito di stoccaggio di superficie.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i solfani sono prodotti secondo i seguenti schemi di reazione:



dove n rappresenta un numero compreso fra 1 e 7 e x dipende dalla stechiometria della reazione.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui l'acido

cloridrico prodotto è ossidato con aria in presenza di catalizzatore per produrre Cl_2 che è riciclato nel sistema di preparazione dei solfani.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la differenza di pressione necessaria per pompare il liquido ottenuto dalla liquefazione dello zolfo è data dalla formula:

$$\Delta P = 2f \cdot \rho \cdot u_m^2 L / D_{eq}$$

dove L è la lunghezza della tubatura utilizzata per l'iniezione nella struttura geologica, D_{eq} il suo diametro equivalente, u_m la velocità media del fluido pompato, ρ la densità del fluido pompato ed f il fattore di frizione che è una funzione della rugosità della tubazione e del numero di Reynolds:

$$Re = D_{eq} \cdot u_m \cdot \rho / \mu$$

dove μ è la viscosità cinematica del fluido.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo zolfo smaltito proviene dai trattamenti di purificazione degli idrocarburi di natura fossile (greggio) ovvero del gas naturale.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le strutture geologiche preposte a ricevere lo zolfo fuso sono quelle costituite dal giacimento da cui si preleva il greggio o il gas naturale che contengono lo zolfo.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i solfani sono addizionati con zolfo

438



elementare fuso od in polvere finemente macinato con
granulometria compresa tra 1 e 100 μm fino ad una
concentrazione corrispondente al limite di solubilità.

Milano, 7 8 LUG. 2003

GEC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.